Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Über Wismutoxydulverbindungen.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

Freitag, den 26. Juni 1908, Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Arthur Guttmann

Assistent am agrikulturchemischen Institut der Universität.

ACAD
LANDBAU
BIBL

Opponenten:

Herr Dr. phil. **O. Bialon,**

Herr cand. phil. **K. Bielschowsky.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1908.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. **Ladenburg**.

Meiner lieben Mutter

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548206_0017

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom S. S. 1906 bis W. S. 1907/08 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt. Herrn

Professor Dr. **W. Herz,**

der mich zu dieser Arbeit anregte und ihren Fortgang mit grossem Interesse verfolgte, gestatte ich mir, meinen ergebenen Dank auszusprechen.

Anregung und Förderung erfuhren meine naturwissenschaftlichen Studien ferner vornehmlich durch die Herren

Prof. Dr. Ladenburg

Privatdozent Dr. Sackur

Prof. Dr. Frech

Dr. Wysogorski

Ihnen sage ich meinen verbindlichsten Dank.

Meinen eigenen Untersuchungen schicke ich eine vollständige Uebersicht der bisher gemachten Versuche, Verbindungen des zweiwertigen Wismuts darzustellen, voraus. Sie wird die Notwendigkeit der Neubearbeitung dieses Gebiets am besten vor Augen führen.

Wismutoxydul.

Berzelius behauptete als erster, Wismut habe noch eine niedrigere Oxydationsstufe als die dreiwertige, als er beobachtete (1)*), dass die Reduktionsflamme mit Phosphorsalz versetztes Wismutoxyd vor dem Lötrohr in ein farbloses Glas verwandelt, das beim Erkalten schwarz wird. Kupferoxyd verhält sich analog und bildet ein Oxydul. Berzelius glaubte dies daher auch vom Wismut annehmen zu dürfen. Die Bildung von Wismutoxydul will er auch bemerkt haben (2), als er Wismut als negative Elektrode an eine schwache „hydroelektrische Vorrichtung" brachte (d. h. elektrolysierte), was — wohl nicht mit Unrecht — stark bezweifelt wird.

Exaktere Angaben liegen von Vogel vor. Er (4) digerierte basisches Wismutnitrat mit einem Zinnchlorürüberschuss bei Luftabschluss und erhielt ein schwarzes Pulver, das an der Luft (wohl erst beim Erhitzen) wie Zunder verbrannte. Von seinem Gehalt an Zinn konnte dieses Präparat nicht befreit werden (2_2).

---

*) Literaturnachweise am Schlusse.

Dass nach dieser Methode überhaupt ein Oxydul entsteht, wurde von Proust und Davy (cit. nach 3) bald bestritten. Diese Forscher behaupteten, das Pulver wäre ein Gemenge von Wismutoxyd und Wismut. Noch mehr Wahrscheinlichkeit hat diese Annahme für das Thomsonsche Präparat. Dieser (5) hatte Wismut unter Umrühren an der Luft geschmolzen und das sich oberflächlich bildende graue Pulver durch Absieben vom Metall getrennt. W. Heintz (6) prüfte diese Angabe nach und gelangte zu einem wenig einheitlich aussehenden Pulver, das sich beim Erhitzen zu Wismutoxyd oxydierte. Es lag augenscheinlich ein heterogenes Gemisch von Oxyd und Metall vor. — Seine eigenen Versuche, zum Wismutoxydul zu gelangen, blieben erfolglos. Er vermutete, dass es sich aus basischem Wismutoxalat — analog dem Bleisuboxyd — bilden werde. Beim Erhitzen desselben auf 200° erhielt er nach einer Gasentwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd einen grauschwarzen Rückstand, der sich als Gemenge von Wismut und Wismutcarbonat erwies. Eine ähnliche Enttäuschung erfuhr er, als er basisches Wismutphosphat im Wasserstoffstrome reduzierte. Zuletzt versuchte er noch die Reduktion von Wismutoxyd durch ein Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxyd, wobei er eine Einwirkung nicht konstatieren konnte. Vermutlich ist die Kohlensäure hinderlich gewesen.

A. E. Arppe (7) versuchte wieder auf nassem Wege zum Oxydul zu kommen. Nach dem Vorgange Mitscherlichs, der auf ähnliche Weise Kupferoxydul gewonnen hatte, digerierte er eine alkalisch gemachte Mischung von Rohrzuckerlösung und Wismutnitrat bei 80°. Der weisse Niederschlag färbte sich schwarz und bildete ausgewaschen und getrocknet ein aschgraues Pulver. Da es unterm Polierstahl keinen Metallglanz lieferte und auch von Quecksilber nicht amalgamiert wurde, hielt Arppe eine Beimengung von metallischem Wismut ausgeschlossen. Doch belehrten ihn seine Analysen bald, dass es sich um mehr oder minder durch Wismut verunreinigtes Wismut-

oxyd handelte. Er griff daher zur Vogelschen Darstellungsweise zurück, erzielte jedoch nicht bessere Resultate als dieser.

Am eingehendsten beschäftigte sich wohl R. Schneider mit dem Oxydul. Zuerst (8) ging er von Wismuttartraten aus und suchte diese bei 100—200° im Wasserstoffatome zu reduzieren, dann versuchte er dasselbe bei 300° mit Kaliumwismuttartrat und Kaliumwismutsulfat. Den Rückstand digerierte er mit Kalilauge und erhielt ein schweres nicht metallisches Pulver. Da dieses jedoch nur annähernd der Formel BiO entsprach, suchte er die Methode Arppes zu modifizieren. Statt der Nitratlösung verwendete er eine solche von Wismuttartrat, reduzierte mit Traubenzucker und machte alkalisch. Beim Digerieren auf dem Wasserbade färbte sich die weingelbe Lösung schwarzbraun, und ein schweres schwarzes Pulver schied sich aus, das sich mit dem Polierstahl zu metallischen Blättchen vereinigen liess: metallisches Wismut. Die Reduktion war also zu weit gegangen. Dem suchte Schneider zu begegnen, dadurch dass er neutrale Wismuttartrate verwendete und eine weinsaure mit Kalilauge neutralisierte Zinnchlorürlösung zur Reduktion benutzte. Der entstehende Niederschlag erwies sich durch Weinsäure und Zinnsäure stark verunreinigt, und Schneider konnte nur die erstere durch Waschen mit Lösungen von Natriumkarbonat, -sulfat, -chlorid entfernen. Ein fast zinnfreies Präparat erhielt er erst, als er äquivalente Mengen von Wismutoxydlösung und Zinnchlorürlösung mit verdünnter Kalilauge ohne Erwärmung versetzte, den entstehenden Niederschlag erst mit konzentrierter, dann mit verdünnter Kalilauge wusch und schliesslich mit luftfreiem Wasser behandelte. Das (vermutlich im Kohlensäurestrome) getrocknete Pulver zeigte die merkwürdige Eigenschaft, beim Erhitzen (wohl über 260°) unter Luftabschluss sich hellgrau zu färben.

Schiff, der die Schneidersche Methode wohl für zu umständlich ansah, kam (3) auf die Darstellungsweise

Vogels zurück. Als er die Einwirkung von Zinnchlorür auf basisches Wismutnitrat studierte, fand er, dass zuerst ein ockergelbes Pulver gebildet wird, das der Formel $SnBi_4O_6$ entspricht. Durch Behandlung mit Kalilauge vermochte er die Zinnsäure zu entfernen. Er trocknete das schwarze Pulver bei 120° im Kohlensäurestrome und konstatierte, dass es dieselben Eigenschaften wie das Schneidersche Oxydul besass.

Später bestätigte Muir (9,) die letzte Schneidersche Darstellungsart. Er selber beobachtete (9,), dass man Wismutoxyd durch Kohlenoxydgas zu einem schwarzen Pulver reduzieren kann. Analysenangaben fehlen leider.

Der Streit für und wider die Existenz eines Wismutoxyduls schien also zu Gunsten eines solchen erledigt, und die Schneidersche Darstellungsart blieb 45 Jahre unangefochten.

Da behaupteten Vanino und Treubert (10) unter Anführung einiger Versuche, die zur quantitativen Fällung von Wismut durch Zinnchlorür geführt hatten, das vermeintliche Oxydul sei ein Gemenge von $1\,Bi_2O_3$ und 1 Bi. Die Analysen Schneiders wären wohl für die quantitative Zusammensetzung des Pulvers von Wert; durch die Analyse aber lasse sich ein Gemenge von $1\,Bi_2O_3 + 1\,Bi$ nicht von BiO unterscheiden. Die Eigenschaften des Oxyduls, die man anführe, um es als chemisches Individuum zu charakterisieren, wie Indifferenz gegen Quecksilber und schnelle Oxydierbarkeit an der Luft, könne man ebenso gut, wenn nicht besser — auf eine molekulare Mischung zurückführen. Die leichte Verbrennbarkeit beruhe auf der feinen Verteilung des Wismuts im Gemenge, die Nichtamalgamierbarkeit auf der das Metall schützenden Wismutoxydhülle. Dasselbe Verhalten habe Winkelblech (18) beim Bleisuboxyd gefunden, das sich als Gemenge von Blei und Bleioxyd erwies. — Diese Berufung auf Winkelblech geschah jedoch sicher zu Unrecht; denn gerade durch seine Amalgamierbarkeit unterschied dieser das Gemenge von dem gegen Queck-

silber indifferenten Suboxyd, aus dem es (durch zu hohes Erhitzen) entstanden war.

Gegen die beiden Forscher eröffnete Schneider eine heftige Polemik (15). Er zeigte, dass die Misserfolge, die sie bei der Darstellung des Oxyduls nach seiner Methode zu verzeichnen hatten, auf ungenügende Befolgung seiner Vorschriften zurückzuführen seien. — Als Antwort (12) erneuerten Vanino und Treubert ihre Angriffe gegen die Einheitlichkeit des Reaktionsproduktes, und verwiesen zur Stützung ihrer Behauptungen auf die Zersetzlichkeit des Präparats durch alkalische Weinsäurelösung und natronhaltige Glycerinlösung. Zsigmondy (13) und Lottermoses (14) hätten nach der Schneiderschen Oxyduldarstellungsmethode sogar colloidale Metalllösungen hergestellt. — Schneider erwiderte (11), die Zerlegbarkeit des Suboxydes habe mit der Existenz der Verbindung nichts zu tun. Auch Mercurojodid werde durch konzentrierte Jodkaliumlösung in Mercurijodid und Quecksilber zerlegt, ohne dass irgend jemand ihm Realität aberkenne. Zsigmondi habe in saurer Lösung, Lottermoser in anderen als den von ihm empfohlenen Mengenverhältnissen gearbeitet. Sicherer und bequemer allerdings führe die Reduktion von Wismuthydroxyd in alkalischer Lösung zum Ziel.

Ueberblickt man den Verlauf dieser Controversen, so erscheint es fast verwunderlich, dass keine der beiden Parteien einen exakten Beweis für ihre Behauptungen antrat. War das fragliche Präperat wirklich ein Gemenge, so mussten sich doch seine physikalischen Konstanten aus den für seine Komponenten bekannten Daten berechnen lassen. Für eine Verbindung konnte dies nicht der Fall sein.

Das Verdienst auf diese Weise die Streitfrage gelöst zu haben, gebührt Tanatar (16). Er fand nicht nur eine einfache und schnell ausführbare Darstellungsmethode des Oxyduls, darin bestehend, dass er basisches Wismutoxalat unterhalb der Temperatur des schmelzenden Wis-

muts in einer Verbrennungsröhre zerlegte. Er wies auch nach, dass das restierende Pulver, dessen Analysen auf eine Formel BiO stimmten, ein spezifisches Gewicht und eine Wärmetönung hat, die von den für ein molekulares Gemenge berechneten Werten abweichen. Er beschrieb es als ein schwarzes, an trockner Luft beständiges Pulver, das beim Erhitzen verglimmt, bei Luftabschluss erhitzt in ein graues Gemenge von Wismutoxyd und Wismut zerfällt. Fehlingsche und Permanganatlösung wurden durch das Oxydul reduziert.

Ganz kürzlich hat Brislee (17) die Existenz einer Verbindung BiO auch dadurch zu erweisen versucht, dass er die reduzierende Wirkung von Kohlenoxyd auf Wismutoxyd näher studierte. Bei der Zusammensetzung BiO erhielt er einen Knick in den Reduktionszeiten.

Wismutsulfür.

Schon Berzelius (1) hat in einem Schwefelwismutvorkommen bei Gregers Klack am Bispberg einen geringeren Schwefelgehalt als im Wismutglanz vermutet; denn während dieser beim Erhitzen im Röhrchen zunächst sublimierenden Schwefel ergab, lieferte jenes gleich schweflige Säure und metallisches Wismut.

Um die Darstellung eines Sulfürs bemühte sich zuerst Werther (19). Durch Eintragen fein gepulverten Wismuts in schmelzenden Schwefel (also bei wenig über 100°) erhielt er eine schwärzlich-graue Masse, in deren Hohlräumen sich kleine nadelförmige Krystalle gebildet hatten. Werther beschrieb dieselben als reguläre vierseitige Prismen mit abgestumpften Seitenkanten, die auch bezüglich des Schmelzpunkts und des spezifischen Gewichts vom Wismutglanz differierten. Man konnte also die Existenz einer gut charakterisierten Verbindung BiS annehmen, um so mehr, als Heintz (21), der nach Werthers Angaben arbeitete, auf Wismutsulfür passende Analysenwerte fand.

Im Gegensatz zu diesen Angaben stehen allerdings die von Lagerhjelm (20). Als dieser schmelzendes Wismut mit Schwefel im Ueberschuss versetzte und den nicht gebundenen Schwefel durch Rotglut beseitigte, fand er, dass die Schmelze die Zusammensetzung des Wismutsulfids hatte. Kann man zur Erklärung dieser Unstimmigkeit jetzt auf die Verwendung verschieden hoher Temperaturen in beiden Fällen verweisen (Vgl. Pélabon) so wurden damals die Resultate Werthers von Rose (22_1) und Schneider (22_1, 22_2) geradezu bestritten. Der erstere fand, dass Werthers Messungen der Kantenwinkel der Krystalle falsch waren und stellte fest, dass diese mit denen des Wismutglanzes übereinstimmten. Der andere meldete bald darauf, dass das angebliche Sulfür beim Kochen mit Salzsäure ein metallisches Wismutskelett hinterliess. Bei einer Prüfung einzelner Partieen der ganzen Schmelze zeigten sich ihm beträchtliche Differenzen bezüglich des spezifischen Gewichts und des Wismutgehalts. Die Masse hat demnach die Zusammensetzung $Bi_2S_3 + xBi$, worin x von der Höhe und der Einwirkungsdauer der angewendeten Temperatur abhängig sind. Dass die Analyse der Krystalle auf die Formel BiS stimme, sei reiner Zufall; dass das Gemenge nach der Krystallform eines seiner Komponenten krystallisiere, sei nicht selten. Der Schmelzpunkt des vermeintlichen Sulfürs läge tiefer als der des Sulfides: dies wäre bei der Vermengung desselben mit Metall recht begreiflich.

Werther sah sich genötigt (23), die Berechtiguug dieser Einwände anzuerkennen.

Schneider, der den bisher eingeschlagenen Weg überhaupt für aussichtslos hielt, zeigte nun (24), dass man im Anschluss an seine Oxyduldarstellungsmethode zum Sulfür kommen könne. Durch die braune Wismutoxydulsuspension brauche man nur luftfreien Schwefelwasserstoff zu leiten und das entstehende Hydrat des Sulfürs $BiS \cdot H_2O$ wie das Oxydul zu reinigen. Er er-

hielt auf diese Weise ein schwarzes, glanzloses Pulver, das unterm Polierstahl metallischen Strich ergab. Salzsäure zerlegte es in der Wärme unter Schwefelwasserstoffentwicklung.

Selbstverständlich richteten Vanino und Treubert ihre Angriffe auch gegen die Schneidersche Darstellungsmethode des Hydrosulfürs (12). Auch hier führte die Controverse zu keinem positiven Ergebnis. Schneider beharrte auf seiner Meinung, gab sogar an, wie man das Sulfür direkt gewinnen könne, wenn man über das nach seiner letzten Angabe bereitete trockene Oxydul unter schwacher Erwärmung luftfreien Schwefelwasserstoff leite (11). Er bekam ein graues, ziemlich luftbeständiges Pulver, das im übrigen die Eigenschaften des Hydrats aufwies. Als er es unter Luftabschluss zur Rotglut erhitzte und nach Erkalten mit Salzsäure behandelte, blieben Krystallfragmente aus metallischem Wismut zurück. Auf Grund dieser Beobachtung glaubte Schneider auf einen Zerfall des Sulfürs in Wismut und Wismutsulfid bei Rotglut schliessen zu dürfen. Es ist klar, dass man, so lange die Existenz des Sulfürs nicht sichergestellt ist, ebensogut das Entstehen eines molekularen Gemenges von vornherein annehmen kann.

Pélabon (25) suchte den noch fehlenden Nachweis für die Existenz des Sulfürs durch den Verlauf einer Schmelzkurve zu erbringen. Die Schwefelprozente seiner Wismutschwefelgemische trug er als Abscissen, die Erstarrungstemperaturen als Ordinaten eines Koordinatensystems ein. Die von ihm erhaltene Kurve zeigte oberhalb des Wismutschmelzpunkts zuerst ein steiles Ansteigen bis etwa 435°. (Eine diesem Punkte entsprechende Wismut-Schwefelverbindung ist bisher nicht bekannt.) Dann folgte ein weniger geneigtes Stück bis 685°, welchem Punkte 13,32 % S, also die Zusammensetzund BiS zugeordnet ist. Schliesslich erfuhr die Kurve noch eine weitere Steigerung. Da sich jedoch der Schwefel jenseits des Verhältnisses 4S : 3Bi nicht mehr mit der Schmelze

band, konnte Pélabon dieses letzte Stück nicht ausreichend verfolgen. Jedenfalls glaubte er aus dem Verlauf seiner Schmelzkurve auf die Bildung von Wismutsulfür schliessen zu können, das vom zweiten Knickpunkt der Kurve ab in Wismutsulfid und Metall zerfällt.

Folgt man der Annahme Pélabons, so wird das Vorkommen krystallisierten, also vermutlich aus Schmelzfluss erstarrten Wismutglanzes von der Formel Bi_2S_3 unverständlich. Andererseits werden die obigen Resultate in gewisser Beziehung bestätigt durch die Beobachtung Schneiders (22$_2$), dass die an Schwefel gebundene Wismutmenge, also die Annäherung an die Zusammensetzung BiS um so grösser ist, je tiefer die Temperatur beim Schmelzen gehalten werde.

Doch Aten (27), der die Pélabonschen Resultate einer Nachprüfung und Kritik unterzog, fand bei der Neuaufnahme der Schmelzkurve, dass diese wohl zuerst steil verläuft, dann jedoch allmählich und ohne jeden Knick schräg ansteigt. Er folgerte daraus das Entstehen und die Existenz ein und derselben Schwefelwismutverbindung und zwar der stabilsten in der Form des Wismutsulfids. Auch aus phasentheoretischen Erwägungen erschien ihm Pélabons Behauptung, dass nach 685° ein Zerfall eintrete, im Widerspruch zu stehen mit dem von diesem beobachteten Ansteigen der Kurve nach diesem Punkte. Repräsentierte dieser wirklich den Schmelzpunkt des Sulfürs oder dessen Uebergangspunkt in das Sulfid, so hätte die Kurve von da ab fallen müssen. Um seine Behauptungen zu stützen, führte Pélabon zwar noch die Versuche an, die er zwei Jahre zuvor zwecks Feststellung eines Gleichgewichts: $H_2 + BiS \rightleftarrows Bi + H_2S$ angestellt hatte (26). Damals hatte er die Einwirkung von Wasserstoff auf variable Wismutschwefelgemenge und die von Schwefelwasserstoff auf veränderliche Wismutmengen studiert und Resultate erhalten, die auf das Auftreten einer neuen Phase BiS schliessen liessen. Nachdem jedoch durch die Untersuchung Atens die Existenz des

Sulfürs wieder fraglich geworden ist, haben auch diese Schlüsse nur bedingten Wert. Dazu kommt, dass das Auftreten einer einheitlich zusammengesetzten neuen Phase ein konstantes Verhältnis der Quotienten $H_2S : H_2$ und $BiS : Bi$ erfordert hätte, während Pélabon wechselnde Werte erhielt.

Die Frage nach der Existenz eines Wismutsulfürs blieb demnach offen.

Wismutchlorür.

Erst Heintz hat sich mit der Darstellung des Chlorürs beschäftigt. Als er (6) in der „Glühhitze" Wismutchlorid auf Wismut einwirken liess, konnte er kein einheitliches Produkt erhalten. Er suchte daher das Chlorid im Wasserstoffstrom zu reduzieren, bemerkte jedoch nur Sublimation desselben. — Begreiflich erscheinen uns seine Misserfolge mit Werthers Sulfür, über das er Chlorwasserstoff leitete. Da es sich um ein Gemenge von Sulfid und Metall handelte (Vgl. S. 15) so bekam er nur Wismutchlorid. Dieses bildete sich auch, wenn er Chlorgas über schmelzendes Wismut leitete, nur dass es merkwürdigerweise violett gefärbt war.

Mehr Erfolge hatte Schneider (29) zu verzeichnen. Durch Schmelzen von Wismutammoniumchlorid im Wasserstoffstrome erhielt er eine braune Masse, ein Gemisch von Wismutchlorür, Wismutchlorid und Chlorammonium. Doch war es ihm nicht möglich, das Chlorür von seinen Beimengungen völlig zu befreien. Reinere Präparate lieferte ihm schon seine zweite Methode, die darin besteht, dass Kalomel oder Sublimat mit einem Wismutüberschuss bei Luftabschluss auf 230—250° erhitzt wird. Nach mehreren Stunden setzt sich am Boden der braunen beim Erkalten erstarrenden Schmelze das überschüssige Wismut und das ausgeschiedene Quecksilber ab. Zur Entfernung der Verunreinigungen wird das Glas zerschlagen, die Schmelze schnell zerkleinert und wiederum

geschmolzen und dieses mehrere Male wiederholt. Die schwarze Masse hält trotz alledem noch 2—3 % der Metalle zurück. Wasserzusatz bewirkt die Ausfällung basischen Wismutchlorids. Durch Salzsäure tritt Zerfall in Wismutchlorid und Metall ein. Diese Zerlegung bemerkte Schneider auch, als er das Präparat auf 300° erhitzte. Ein Teil der Misserfolge von Heintz ist demnach durch die Anwendung zu hoher Temperaturen begründet Die von ihm verzeichnete Violettfärbung des Chlorids konnte Schneider durch Zusatz kleiner Wismutmengen zu demselben bewirken. Heintz hatte also einen Teil der dreiwertigen Verbindung gleich zu Metall reduziert.

An die eingangs erwähnten Versuche knüpfte Weber (30) an. Bei der Schmelztemperatur des Wismuts (ca. 270°) schmolz er das mit kleinen Metallstückchen versetzte Chlorid im geschlossenen Rohr und erhielt eine Masse, die dieselben Eigenschaften wie das Schneidersche Chlorid zeigte. Lies er das Rohr langsam erkalten, so schieden sich im Inneren der Masse sogar kleine nadelförmige Krystalle ab. Wenig zufriedenstellend jedoch waren auch hier die analytischen Ergebnisse. Doch glaubte Weber, dies aus der Löslichkeit des Wismuts im Chlorür erklären zu können. — Interessant sind noch seine Beobachtungen, dass Zink, Zinn, Quecksilber und Silber auf Wismutchlorid reduzierend wirken, sowie ferner, dass Chlor, wenn man es in langsamem Strome auf mässig erwärmtes Wismutpulver wirken lässt, eine braune, ölige Flüssigkeit (Wismutchlorür?) entstehen lässt, die sich bald in das Chlorid umsetzt. Über diese Erscheinungen finden sich leider bei Weber keine exakteren Angaben.

Ohne Analyse gab auch Muir (31) an, dass Wismutchlorid im Wasserstoffstrome zu Chlorür reduziert wird. Die von ihm an den kälteren Teilen des Apparats beobachteten gelben Krystalle waren jedoch sicher nur sublimiertes Chlorid. Zieht man in Betracht, dass die einzige

Methode zur Herstellung einigermassen reiner Präparate die Webersche ist, nach der 2 Wismutchlorid und 1 Wismut zusammengeschmolzen werden, so wird es näher als beim Oxydul liegen, das Entstehen eines molekularen Gemenge anzunehmen. Hierüber kann auch die Analyse keine Auskunft geben, da sich 3 Wismutchlorür prozentual von dem obigen Gemenge nicht unterscheiden.

Der Nachweis, dass sich eine Verbindung $BiCl_2$ bildet, war demnach noch zu erbringen.

Wismutbromür.

Die einzige Literaturangabe rührt von Weber (30) her. Durch Zusammenschmelzen von Wismutmetall und Wismutbromid im Verhältnis 1 zu 2 erhielt er eine braune Masse, die bei vorsichtiger Abkühlung nadelförmige Krystalle lieferte. Salzsäure bewirkte die Abscheidung metallischen Wismuts. Die Analysen ergaben noch schlechtere Resultate als beim Chlorür. Die gefundenen Werte für Wismut waren etwa 6—7 % höher als der theoretische Wert für das Bromür verlangt.

Auch hier fehlte der Beweis, dass es sich um ein chemisches Individuum handelt.

Wismutjodür.

Von Berthemot (32) besitzen wir eine Angabe, dass Wismut und Jod zu gleichen Teilen (im geschlossenen Rohr vermutlich) zusammengeschmolzen als Sublimationsprodukt metallglänzende Plättchen liefern. Diese sollen durch kochendes Wasser in Oxyjodid zerlegt werden und der Formel BiJ_2 entsprechen. — Leider habe ich die Originalarbeit nicht einsehen können. In der von den Handbüchern (Abegg, Dammer, Ladenburg) mitgeteilten knappen Form ist sie mir nicht plausibel. — Webers Angaben (30) lauten weniger bestimmt. Als er Wismutjodid mit einem Wismutüberschuss erhitzte, resul-

tierte eine schwarze Masse. Da ihre Analyse ca 10 % mehr an Wismut ergab, als für das Jodür erforderlich sind, sah Weber die Schmelze als Lösung von Wismut in Wismutjodid an.

Die Existenz des Wismutjodürs erschien daher zweifelhaft.

Wismutselenür.

Methoden zur Darstellung des Selenürs sind nicht beschrieben. — Pélabon suchte jedoch durch sein Schmelzdiagramm Wismut-Selen das Bestehen eines Selenürs zu erweisen (28). Er fand, dass die Enderstarrungspunkte für Wismut-Selen-Gemische von geringem Selengehalt in der Nähe des Wismutschmelzpunktes liegen. Seine Schmelzkurve bestand aus drei Geraden AB, BC, CD. Dem Punkt B war Bi_3Se, eine noch nicht beschriebene Selenverbindung, zugeordnet. Punkt C bei 625° hatte als Abcisse einen Selengehalt, der einer Formel BiSe annähernd entsprach. Als er unter Selenzusatz weiter erhitzte, bemerkte er die Bildung von Wismutselenid. Bei D = 717° begann dieses jedoch schon wieder Selen abzugeben.

Nach der von Aten (27) an der ähnlich verlaufenden Pélabonschen Sulfürkurve geübten Kritik wird man auch diese Schmelzkurve kaum als beweisfähig für die Existenz eines Selenürs ansehen wollen.

Eigene Untersuchungen.

Von den beschriebenen Darstellungsmethoden prüfte ich nur diejenigen nach, die die meiste Aussicht auf Erlangung reiner Präparate eröffneten.

Wismutoxydul.

Das Wismutoxydul war von Tanatar (p. 13) als chemisches Individuum charakterisiert worden. Festzustellen war jedoch noch, warum Heintz, (p. 10) nach der Tanatarschen Methode eigentlich verfahrend, keine Resultate befriedigender Art erzielt hatte, und ferner, ob und wodurch sich das Tanatarsche Oxydul von dem nach Schneiders Methode (p. 11) dargestellten unterschied. Dann war erst eine endgültige Entscheidung über die Einheitlichkeit der letzteren möglich.

Darstellung nach Tanatar.

Von Kahlbaum bezogenes Wismutoxyd wurde mit 5—6 % mehr als der berechneten Menge Oxalsäure auf dem Wasserbade erhitzt, und zwar verfuhr ich dabei derart, dass ich zu der heissen Oxalsäurelösung allmählich das Wismutoxyd setzte. Es entstand eine breiige Masse von gelblich-weisser Farbe. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 130° getrocknet. (Bei 140° tritt häufig schon Zersetzung ein). Der getrocknete Körper zeigte, wie Tanatar ohne Analyse angab, die Formel: $(BiO)_2C_2O_4$.

Analyse: 0,1468 g Substanz ergaben
0,1400 g Bi_2S_3.

Gefunden: 77,5 % Bi, berechnet: 77,65 % Bi

Bei der Zersetzung:

$$(BiO)_2C_2O_4 = 2BiO + 2CO_2$$

im Bombenrohr bemerkte ich nach einigen Fehlversuchen bald, dass die bei der Reaktion entstehende Kohlensäure nicht ausreichte, das entstandene Oxydul während des Erkaltens vor Oxydation zu schützen, sowie dass Einhaltung einer bestimmten Temperatur erforderlich ist, um ebensowohl unzureichende Zersetzung des Oxalats wie Zerlegung des gebildeten Oxyduls zu vermeiden. Ich wandte daher drei Methoden an, die sämtlich zu einheitlichen Präparaten führten:

Eine einseitig zugeschmolzene trockene Bombenröhre füllte ich zur Hälfte mit Oxalat und verband sie mit einer Wasserstrahlpumpe, durch die ein luftverdünnter Raum hergestellt werden konnte. Bei 15 mm. Druck wurde die Zersetzung gegen 180° merklich, ging aber erst bei 245 - 250° zu Ende. Erhitzt man nur bis 200°, so entstehen die von Heintz (p. 10) erhaltenen Gemische. Bei vermindertem Druck wurde erkalten gelassen. — Bei einem anderen Versuche führte ich das einseitig zugeschmolzene Rohr, das wiederum zur Hälfte mit Oxalat gefüllt war, durch Gummistopfen, Glasrohr und Gummischlauch an dem offenen Ende in eine pneumatische Wanne. Die Zersetzung wurde bei 245—250° vorgenommen. Als keine Gasblasen mehr auftraten, sah ich die Zersetzung als beendigt an, verschloss den Gummischlauch mit einem Quetschhahn und liess erkalten. — Endlich kann man auch die Zersetzung und Abkühlung im Kohlensäurestrome vornehmen, oder nur die Abkühlung, wenn man vor dem Erhitzen sämtliche Luft aus dem Apparat verdrängt hat. In allen drei Fällen lag die Röhre in einem beiderseitig mit Öffnungen versehenen Trockenschrank, worin die Temperatur reguliert werden konnte.

Das so dargestellte Wismutoxydul enthält immer etwas Wasser. Ich bestimmte dasselbe, indem ich die Substanz im Rohr auf einem Porzellanschiffchen erhitzte und das entweichende Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr auffing. Bei verschiedenen Proben differierte der Wassergehalt zwischen 2,05 und 4,7 %. Er ist geringer als einem möglichen Hydroxyd entspricht (7,4 %). Ganz wasserfrei erhält man die Substanz, wenn man dieselbe längere Zeit im Kohlensäurestrome auf 120° erhitzt. Die mit dem getrockneten Pulver angestellten Analysen ergaben:

0,3608 g Substanz gaben 0,4074 g Bi_2S_3 = 91,75 % Bi.
0,3347 g Substanz gaben 0,3783 g Bi_2S_3 = 91,85 % Bi.

Für die Verbindung BiO beträgt der berechnete Prozentgehalt 92,85 Bi. — Eine geringe Menge von Verunreinigungen konnte ich also ebensowenig wie Tanatar entfernen. — Im übrigen besitzt das Oxydul alle von Tanatar beschriebenen Eigenschaften. Die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz hat das spezifische Gewicht $d_{18,5}$ 7,24—7,28 in Übereinstimmung mit Tanatar, der bei 19° 7,15—7,20 gefunden hatte. Das ganz entwässerte Oxydul zeigte das etwas höhere spezifische Gewicht 7,75—7,60. Zu diesen Bestimmungen benutzte ich ein Überlaufpyknometer und arbeitete nach folgendem Schema, in welchem P das Gewicht des Pyknometers, K das des Körpers, W das Gewicht der jeweilig das Gefäss erfüllenden Flüssigkeit von bekanntem spezifischen Gewicht bedeuten:

$-\begin{cases} P + K \\ P \end{cases}$	7,2019 6,9405
$+\begin{cases} K \\ P + W \end{cases}$	0,2614 16,9344
$-\begin{cases} \\ P + W + K \end{cases}$	17,1958 17,1597
W	0,0361
s	$\frac{K}{W}$ = 7,24 bei 18,5° C.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts ist für die Entscheidung, dass ein chemisches Individuum vorliegt, von Bedeutung. Ist, was ja nicht ausgeschlossen erscheint, ein Gemenge von Wismutoxyd und Wismut entstanden, das gerade 1 Bi auf $1\,Bi_2O_3$ laut Analyse enthält, so muss der Analyse entsprechend sein spezifisches Gewicht aus dem des Metalls und dem des Oxyds berechnet werden können. Die Angaben über das spezifische Gewicht des Wismuts schwanken nun zwischen 9,65 und 9,86. Ich legte den Wert 9,75 zugrunde, ebenso wie ich als Mittel der spezifischen Gewichtsangaben für das Oxyd (8,17 bis 8,9) den Wert 8,5 verwendete.

1 ccm Bi wiegt 9,75 g
1 ccm Bi_2O_3 „ 8,5 g
$1\,Bi + 1\,Bi_2O_3 = 208$ g Bi + 464 g Bi_2O_3

$$v = \frac{p}{s}$$

$$\underbrace{\frac{208}{9{,}75} + \frac{464}{8{,}5}}_{75{,}9\ \text{ccm.}} \text{ wiegen } 672 \text{ g.}$$

„ 672 g.

$$s = \frac{672}{75{,}9} = 8{,}85$$

Dies ist also der Wert für ein Gemenge. Da das gefundene spezifische Gewicht um circa 15 % niedriger liegt als 8,85, so ist trotz der etwa 1 % betragenden Verunreinigungen die Annahme eines Gemenges ausgeschlossen. Zu dem gleichen Ergebnis wurde Tanatar auch durch das thermochemische Verhalten geführt. — Von Bedeutung für die Auffassung, dass hier eine Verbindung vorliegt, ist die von Tanatar angegebene (Vgl. auch p. 12) Tatsache, dass man das Oxydul in ein Gemenge von Metall und Oxyd überführen kann. Erhitzt man das Oxydul über den Schmelzpunkt des Wismuts, so entsteht ein graues Pulver, das zwar auch einheitlich aussieht und nach der Analyse 1 Bi auf 1 O enthält, sich

aber dadurch als Gemenge charakterisiert, dass seine Dichte und seine Wärmetönung aus den Werten der Komponenten berechnet werden kann. Bei der Darstellungsmethode des Oxyduls unter verändertem Druck trat die Umsetzung schon bei etwas niederer Temperatur ein.

Darstellung nach Schneider.

Die von Schneider (p. 11; 13) im Jahre 1853 sowie 1898 und 1899 beschriebenen Darstellungsmethoden bestehen vornehmlich in der Einwirkung von Zinnoxydul auf Wismutoxyd in alkalischer Lösung. Die nach Schneider sich abspielende Reaktion kann durch die Gleichung:

$$(1)\quad Bi_2O_3 + SnO = SnO_2 + 2BiO$$

veranschaulicht werden. — Es kann jedoch noch folgender Vorgang eintreten:

$$(2)\quad Bi_2O_3 + 3SnO = 3SnO_2 + 2Bi$$

Der Unterschied liegt in dem Verhältnis der reagierenden Wismut- und Zinnmengen. Bei Gleichung (1) entfallen 1 SnO auf $1\,Bi_2O_3$; bei Gleichung (2) 3 SnO. — Es ist klar, dass Oxydul nur gebildet werden kann, wenn man dafür sorgt, dass sich stets Wismut im Überschuss befindet. Schneider empfiehlt daher, dass man stets die der ersten Gleichung entsprechenden Mengen von Wismutoxyd und Zinnoxydul (resp. ihrer Verbindungen) anwenden und die Zinnlösung zur Wismutlösung (und nicht umgekehrt, wie Vanino und Treubert dies zuerst getan) setzen muss. Schneider hebt weiter mit Recht hervor, dass man die Zinnlösung langsam und unter dauerndem Schütteln zusetzen muss, damit vermieden wird, dass sich an einer Stelle des Reaktionsgemisches das Zinn im Überschuss ansammelt und nach Gleichung (2) reagiert.

Die zuerst von Schneider empfohlene Methode beruht darauf, dass eine durch Weinsäure klar gehaltene

alkalische Lösung von Wismutoxyd mit einer verdünnten alkalischen Lösung von Zinnchlorür (1 Bi auf $^1/_2$ Sn) versetzt wird. Es entsteht eine dunkelbraune Lösung, aus der durch Natriumcarbonat zinnsaures Wismutoxydul ausfällt. Ihm kann durch fortgesetztes Auswaschen mit Kalilauge — stets bei Luftabschluss — die Zinnsäure entzogen werden. Schneider sucht den Beweis für die Existenz dieses Körpers durch die Analyse zu geben, welche die für die Formel BiO stimmende Wismutmenge liefert (Vgl. auch Schiff p. 12). Dem gegenüber ist sicherlich mit Recht von Vanino und Treubert (p. 12) hervorgehoben worden, dass ein äquivalentes Gemenge von Wismutoxyd und Wismut dieselbe prozentuale Wismutmenge ergeben würde. — Das Verhältnis 1 Bi zu $\frac{1}{2}$ Sn vermag auch zu folgendem Resultate zu führen:

(3) $3Bi_2O_3 + 3SnO = 2Bi + 2Bi_2O_3 + 3SnO_2$.

Vanino und Treubert glauben, dass das vermeintliche Oxydul auf diese Weise entstanden ist und daher nur ein Gemenge von Wismut und Wismutoxyd darstellt. Die Analyse kann die Existenz des Oxyduls nicht beweisen. — Lottermoser (33) suchte die Richtigkeit dieser Ansicht durch folgenden Versuch zu bestätigen. Arbeitet man genau nach den Angaben von Schneider, so erfährt die nach der Ausfällung des Oxyduls über ihm befindliche klare Lösung durch weiteren Zusatz von Zinnchlorür nochmalige Reduktion. Lottermoser schliesst daraus, dass kein Oxydul entstanden ist; denn wenn die Bildung von festem BiO nach Gleichung (1) erfolgt wäre, so hätte keine weitere Reduktion in der Lösung eintreten können. Dieser Schluss ist jedoch nur dann bindend, wenn Wismutoxydul in alkalischer Weinsäurelösung nicht löslich ist. Ein mit Tanatarschem und nach der folgenden Methode dargestellten Oxydul unternommener Versuch ergab aber, dass sich das BiO leicht in Weinsäure-Alkali löst. Danach ist es ebensogut möglich, dass die weitere Reduktion in der Lösung auf der Umsetzung

des gelösten Oxyduls beruht, das sich natürlich solange nachlösen wird, bis die gesamte Wismutmenge nach Gleichung (2) zu Wismut reduziert ist.

Schneider empfahl 1899 eine neue Darstellungsart des Wismutoxyduls, die darin besteht, dass suspendiertes Wismuthydroxyd durch Zinnsalz in alkalischer Lösung reduziert wird. Diese Methode brachte ich mit einigen — prinzipiell belanglosen — Abänderungen zur Ausführung. Dabei fand ich bestätigt, was Schneider schon 1853 am Eingang zu seiner Abhandlung zur Entschuldigung und Erklärung der geringen Schärfe und Genauigkeit der analytischen Belege angeführt hatte: dass die Eigenschaft der Oxydulverbindungen, sich in feuchtem Zustand zu zersetzen, die Darstellung bedeutend erschwert. Andererseits lässt sich der störende Einfluss der Luft und des Wassers nur durch Mittel beseitigen, durch deren Anwendung neue Schwierigkeiten erwachsen.

Ich verfuhr folgendermassen: Von Kahlbaum bezogenes Wismutoxyd wurde in der eben nötigen Menge verdünnter Salpetersäure gelöst und allmählich in Kalilauge (1 KOH auf $16 H_2O$) gegossen, sodass die Flüssigkeit nach beendeter Reaktion alkalisch reagierte. Der weisse Niederschlag von Wismuthydroxyd wurde mit Wasser dekantiert und dann mit 2 % Kalilauge (aus ausgekochtem Wasser, das ich bei dieser Methode stets verwandte) in einen geräumigen Rundkolben überführt. Dieser wurde durch einen — mit einem kleinen Luftloch versehenen — Korken verschlossen, durch den ein Tropftrichter führte. In den Tropftrichter wurde die Lösung von Zinnchlorür in Kalilauge (diese Lösung war bei einigen Versuchen trüb, bei anderen wurde sie durch einen kleinen Weinsäurezusatz klar gehalten) gefüllt und diese Lösung langsam zu der dauernd bewegten Wismuthydroxydsuspension tropfen gelassen. Die verwendeten Mengen standen im Verhältnis der Gleichung (1), also

z. B. 17,4 g $SnCl_2 + 2H_2O$ und 30 g Bi_2O_3.

Nach dem völligen Zusatz der Zinnsalzlösung wurde der Rundkolben mit ausgekochtem Wasser angefüllt, gut verschlossen und umgeschüttelt. Darauf liess ich den entstandenen Niederschlag absitzen, heberte den grössten Teil der Lösung ab und wusch mit verdünnter Kalilauge durch Abhebern solange aus, bis kein Zinn mehr in der zum Waschen benutzten Lauge durch Schwefelwasserstoff nachweisbar war, was eventuell wochenlang dauert. Darauf wurde durch oft wiederholtes Waschen mit luftfreiem Wasser, das stets abgehebert wurde, die Kalilauge aus dem Niederschlag entfernt. Das letzte Wasser wurde durch Alkohol ersetzt, dieser durch wasserfreien Alkohol und der letztere schliesslich durch wasserfreien Aether, wobei man stets zu beachten hat, dass beim Abhebern das Reduktionsprodukt unter dem Niveau der Flüssigkeit bleibt. Der Kolben wurde schliesslich an die Saugpumpe angeschlossen und der Aether verdunstet. Zur vollständigen Trocknung wurde das Produkt im Kohlensäurestrom auf 120° erwärmt.

Die Farbe dieses Körpers ist wie die Tanatarschen Oxyduls schwarz, doch mit einem Stich ins graue. Die Analyse stimmt genau auf den BiO berechneten Wert (92,85 % Bi):

0,3099 g Substanz ergaben 0,3535 g Bi_2S_3
d. h. 92,7 % Bi.

Von grosser Wichtigkeit erscheint auch hier die spezifische Gewichtsbestimmung. Sie ergab bei Zimmertemperatur 7,88 - 7,9. Die Zahlen sind für ein Gemenge von 1 Bi auf 1 Bi_2O_3 unmöglich. Dass das hier gefundene spezifische Gewicht eine Kleinigkeit höher ist als bei dem Tanatarschen Oxydul liegt an der völligen Reinheit dieses auf nassem Wege erhaltenen Präparats.

Diese Dichtebestimmung wie die beobachtete Übereinstimmung in allen Eigenschaften mit dem Tanatarschen Oxydul beweisen, dass auch nach der beschriebenen Methode BiO entsteht, zumal auch schon gezeigt worden

ist (Vgl. p. 25), dass ein durch zu hohes Erhitzen von Tanatar's Oxydul gewonnenes Gemenge ganz andere Eigenschaften besitzt.

Um aber auch den letzten Zweifel auszuschliessen, habe ich ein solches Gemisch von 1 Bi und 1 Bi_2O_3 durch direkte Mengung hergestellt und untersucht.

Darstellung eines Gemenges von 1 Bi auf 1 Bi_2O_3.

Um Wismut möglichst in der Form zu verwenden, wie es nach Lottermoser bei der Reduktion nach (2) entstanden sein könnte, habe ich zur Gewinnung des Gemenges das Metall in feinster Verteilung, als Colloid ausgeschieden. Lottermosers Angaben (33) über die Herstellung einer colloidalen Wismutlösung wurden dabei von mir mit Erfolg benutzt.

Salpetersaures Wismut (9,7 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) wurde unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure in Wasser gelöst und mit soviel Ammoniumcitratlösung versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder auflöste. (Die Ammoniumcitratlösung stellte ich aus Citronensäure 10 g und Ammoniak durch Eindampfen bis zur Syrupdicke her). Die klare Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht. Gleichzeitig wurde Zinnchlorür in einer Ammoniumcitratlösung (10 g Citronensäure auf 6,75 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$) gelöst und Ammoniak hinzugefügt. Den angegebenen Gewichtsverhältnissen entsprechen 1 Bi_2O_3 und 3 SnO (Gleichung 2). Beim Stehen wird die ganze Lösung braun bis schwarz. Nach einiger Zeit setzt sich der Niederschlag, der darauf in ganz derselben umständlichen Weise gewaschen und gereinigt wurde, wie es bei der Darstellung des Oxyduls nach Schneider beschrieben worden ist. Das Pulver wurde im Vacuumexsiccator getrocknet.

Das ausgeflockte Wismut ist braunschwarz und zeigt beim Reiben im Achatmörser metallischen Strich. Analyse:

0,2496 g Substanz gaben 0,3059 g Bi_2S_3
d. h. 99,7 % Bi.

Es liegt also so gut wie reines Wismut vor. Sein spezifisches Gewicht liegt zwischen 9,83 und 10,04, d. h. das fein verteilte Wismut hat etwa dieselbe Dichte wie das kompakte Metall.

Aus dem so gewonnenen Wismut und feingepulvertem Kahlbaumschen Oxyd wurde ein Gemenge hergestellt, das auf 1 Bi 1 Bi_2O_3 enthielt. Diese Mischung sieht ganz anders aus wie das nach Schneider oder Tanatar dargestellte Oxydul; sie ist schiefergrau gefärbt. Berechnet man unter Zugrundelegung des gefundenen spezifischen Gewichts des Metalls die Dichte eines Gemenges von Wismut und Wismutoxyd, so erhält man den Wert 8,91. Das spezifische Gewicht des Gemenges beträgt in der Tat: 8,9.

Aus alledem geht hervor, dass durch Reduktion von Wismuthydroxyd mit Stannosalz ein chemisches Individuum von der Formel BiO gebildet wird.

Für die erste (p. 11) Schneidersche Reduktionsmethode denselben Nachweis zu erbringen, erschien mir, da sie prinzipiell von der eben beschriebenen nicht abweicht, überflüssig.

Wismutsulfür.

Da Werthers (p. 14) Schmelzen nach Schneider stets freies Wismut und Wismutsulfid enthielten, die Aufnahme einer Schmelzkurve nach Aten (p. 17) auch keinen Anhalt für die Existenz von Wismutsulfür liefert, wandte ich mich bald zu den von Schneider beschriebenen Darstellungsmethoden. Die erste (p. 16) hätte schliesslich doch nur das Hydrat geliefert. So arbeitete ich nur nach der letzten.

Ich leitete Schwefelwasserstoff über das Oxydul und verfuhr dabei folgendermassen:

Wismutoxydul wurde in einem Bombenrohr, das durch einen beiderseits durchlochten Trockenschrank gelegt war, mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Schwefelwasserstoff, aus Schwefeleisen und Salzsäure gewonnen, wurde mit Wasser gewaschen und mit Phosphorpentoxyd getrocknet und mittels Glasröhrchens in das eine Ende des Bombenrohrs geleitet. Das andere Ende war durch einen durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein Glasröhrchen in ein Gefäss mit konzentrierter Schwefelsäure führte. Diese diente dazu, möglichst die Luft abzuschliessen und das durch die Reaktion gebildete Wasser sowie den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu absorbieren. Der Schwefelwasserstoff wird solange durch das Bombenrohr geleitet, bis die Luft verdrängt ist. Dann begann ich zu erhitzen, bis das schwarze Wismutoxydul sich grau färbte, was je nach Feuchtigkeitsgehalt und Reinheit des Präparats verschieden erfolgt. Eine Graufärbung trat häufig schon bei 120° ein. Erhitzt man wesentlich höher, so tritt augenscheinlich Zersetzung ein (p. 16). Wenn die Masse durchgehend grau gefärbt ist, lässt man sie im Schwefelwasserstoff erkalten.

Der so erhaltene Körper entspricht allerdings der Formel BiS.

Analyse: 0,1872 g. Substanz gaben 0,1993 g. Bi_2S_3, d. h. 86,5 % Bi, während der theoretische Wert 86,7 beträgt. Beim Erhitzen entsteht Geruch nach Schwefeldioxyd. Mit Salzsäure wird Schwefelwasserstoff entwickelt. Im Achatmörser gerieben erschien jedoch Metallglanz und das spezifische Gewicht bei Zimmertemperatur betrug 7,6 - 7,8. Man erhält etwa denselben Wert, wenn man die Dichte für ein Gemenge Bi_2S_3 und Bi berechnet.

Ich muss daher annehmen, dass nach dem Schneiderschen Verfahren ein Gemenge von Sulfid und Metall gebildet wird, und meine Vermutung erfährt eine gewisse Bestätigung durch analoge Versuche, auf die ich beim Wismutchlorür zu sprechen komme.

Die Existenz eines Wismutsulfürs ist also unwahrscheinlich.

Wismutchlorür.

Die einzige Methode zur Darstellung eines leidlich reinen Präparates hat Weber (p. 19) beschrieben.

$$Bi + 2BiCl_3 = 3BiCl_2$$

Seine Angaben über Aussehen und Verhalten desselben fand ich bei meinen Versuchen bestätigt. Da jedoch die Analyse des Chlorürs dieselben Prozentzahlen liefern muss, wie die des Gemenges, so konnte durch die quantitative Analyse der Nachweis nicht geführt werden, dass eine Verbindung entsteht. Ich entschloss mich daher, ein Schmelzdiagramm aufzunehmen. Dabei ging ich von folgenden Erwägungen aus.

Wenn zu einem Stoffe A ein Stoff B zugesetzt wird, so liegt der Schmelzpunkt des Gemenges tiefer als der des reinen Stoffes A, und um so tiefer wird der Schmelzpunkt liegen, je konzentrierter die Lösung A an B wird. Trägt man in einem Koordinatensystem auf der horizontalen Achse die wachsenden Mengen des hinzugesetzten B auf und auf der Ordinate den jedem Zusatz von B entsprechenden Schmelzpunkt, so gibt dies etwa Figur 1.

P soll der Schmelzpunkt des reinen A sein und PQ stellt die Schmelzpunktkurve der mit wachsenden Mengen B versetzten Schmelze dar. — Wird umgekehrt dem Stoffe B von A zugesetzt, so wird auch dessen Schmelzpunkt erniedrigt, und bei analoger Aufzeichnung, aber in umgekehrter Richtung entsteht Figur 2.

Bringt man beide Kurven in eine Zeichnung, so erhält man das Schema von Figur 3.

Unter der Voraussetzung, dass die beiden Stoffe die Fähigkeit haben, genügend in einander löslich zu sein, schneiden sich die beiden Linien in der Verlängerung O.

Ergibt sich bei der Aufnahme des Schmelzdiagramms Wismut-Wismutchlorid ein derartiges Kurvenbild, so entsteht durch Schmelzen nur eine feste Lösung.

Anders wird sich das Schmelzdiagramm gestalten, wenn die Stoffe A und B eine Verbindung eingehen. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung wird höher oder tiefer liegen als die Schmelzpunkte von A und B. Er wird nicht in die Verlängerung der durch Mischen der Stoffe A und B sich ergebenden Schmelzkurve fallen, da, wenn eine Verbindung gebildet wird, auch diese wieder eine Schmelzpunkterniedrigung durch A- oder B-Zusatz erfährt. Es ergibt sich das Bild von Figur 4.

Die Untersuchung des Schmelzdiagramms ist also geeignet, eindeutig die Frage zu erledigen, ob bei der durch die Analyse bestimmten Zusammensetzung eine Verbindung existiert.

Die Schmelzversuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Ich stellte aus Jenenser Glas ein Gefäss von etwa 10 ccm Inhalt her, das den Querschnitt von Figur 5 zeigte.

Bei C versah ich das Gefäss mit einem Gummiverschluss, tarierte es, führte darauf durch A Wismutchlorid in Pulverform ein, verschloss und wog wieder, und schliesslich Wismut in Pulverform in derselben Weise. Das Zerpulvern und Einfüllen des Chlorids muss wegen dessen Zerfliesslichkeit möglichst geschwind geschehen. — Das blindendigende Rohr B diente zur Aufnahme eines Eisenkonstanten - Thermoelementes, dessen beide Drähte durch eine dünne Glasröhre isoliert waren und das nach einem Normalstickstoffthermometer geeicht war. — Das Gefäss samt Thermoelement passte genau in den Hohlraum eines drehbaren elektrischen Ofens und wurde, nachdem es bei C zugeschmolzen worden war, oben und unten mit Asbest eingehüllt. Durch Einschalten des Stromes unter allmählicher Steigerung der Voltzahl wurde zuerst bei vertikaler Stellung des Ofens der Inhalt des Gefässes geschmolzen, das Gefäss am Ansatzrohr herausgenommen und die flüssige Schmelze gut durchgeschüttelt, der Ofen in horizontale Lage gebracht, das Gefäss wieder eingesetzt und nochmals auf 50 – 100° über den Schmelz-

punkt der Komponenten erhitzt. Dann wurde der Strom ausgeschaltet, der Ofen in horizontale Lage gebracht und die Abkühlung derart beobachtet, dass der Stand des mit dem Thermoelement verbundenen Voltmeters in Zwischenräumen von 15 Sekunden abgelesen und jede Ablesung auf Koordinatenpapier eingetragen wurde. Als Erstarrungspunkte wurden die Richtungsänderungen der so erhaltenen Kurven angesehen. Unterkühlungen sind leider häufig. Jede Ablesung wurde mindestens zwei Mal aufgenommen.

Der Schmelzpunkt des von Kahlbaum bezogenen Wismuts zu 267° und des Wismutchlorids zu 227° (Classen (34) gibt für das erste 264, Mathewson (35) 273°; Muir (31) für das letztere 225 – 230° an) war von mir schon vor der Anstellung dieser Versuche durch Beobachtung der Verflüssigung dieser Stoffe in Röhrchen beim Erhitzen im Schwefelsäurebade festgestellt worden. Das Schmelzdiagramm Wismut-Wismutchlorid entspricht der folgenden Tabelle:

g	g	Verhältnis	
Wismut	Wismutchlorid	$BiCl_3$: Bi	Erstarrungspunkt
1,0343	25,1753	1 : 0,06	193°
3,0328	25,1753	1 : 0,18	177°
4,3594	25,1753	1 : 0,26	164°
5,5215	29,0698	1 : 0,29	156°
8,5138	29,0698	1 : 0,44	162°
8,2689	24,9751	1 : 0,5	163°
9,1389	24,9751	1 : 0,55	158°
13,6073	24,9751	1 : 0,82	225°

Die entsprechende Kurve erhält man, wenn man in ein Koordinatensystem auf der Abscissenachse die wachsenden Wismutmengen im Verhältnis zu 1 $BiCl_3$ und auf der Ordinatenachse die Erstarrungspunkte aufträgt. (Fig. 6).

Der Gang der Erstarrungspunkte zeigte eine Spitze bei dem Verhältnis 1 $BiCl_3$: $^1/_2$ Bi gemäss der Ver-

bindung $BiCl_2$. Beim Zusammenschmelzen entsteht also das Wismutchlorür.

Schmilzt man genau abgewogene Mengen $1\,BiCl_3 : \frac{1}{2}$ Bi zusammen, so bilden sich bei langsamem Erkalten bis 1 cm lange und ca 1 mm dicke, schwarze, metallglänzende Nadeln vom spezifischen Gewicht 4,85 – 4,88 (bestimmt durch Wägung unter Nitrobenzol). Auch diese Dichtebestimmung beweist die Existenz der Verbindung $BiCl_2$, da ein Gemisch der entsprechenden Mengen Wismut (spez. Gew. 9,75) und Wismutchlorid (spez. Gew. 4,48; von mir an — durch Umschmelzen gereinigtem — Wismutchlorid neu bestimmt) das spezifische Gewicht 5,18 haben müsste.

Steigert man die Wismutmengen in der oben angegebenen Weise, so bemerkt man, wie das anfangs farblose Chlorid sich violett färbt (p. 18), das schnell in schwarz übergeht. Auffällig ist, dass auch die eben erwähnten Krystalle diese schwarze Farbe haben. Wahrscheinlich beruht sie auf einer Spur durch Zersetzung frei gewordenen und in fester Lösung gehaltenen freien Wismuts. Birkenbachs (36) reinstes Wismutjodid BiJ_3 zeigte jedoch ebenfalls dunkle (schwarzgraue) Farbe und war metallglänzend.

Nachdem ich durch Überleiten von Schwefelwasserstoff über Wismutoxydul einen Körper erhalten hatte, dessen Analyse auf die Formel BiS gestimmt hatte, lag es nahe zu versuchen, ob nicht die Herstellung des Chlorids durch Überleiten von Chlorwasserstoff über das Oxyd möglich ist.

Wismutoxydul (nach dem Verfahren von Tanatar hergestellt) wurde in eine Verbrennungsröhre gebracht, die sich in einem doppelseitig durchlochten Trockenschrank befand und im Kohlensäurestrom bei 140° getrocknet. Dann wurde möglichst luftfreies und durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknetes Chlorwasserstoffgas, das aus Chlorammonium durch Zutropfen von kon-

zentrierter Schwefelsäure entwickelt wurde, bei 110—120° über das Oxydul geleitet. Das andere Ende der Röhre führte in ein Gefäss mit konzentrierter Schwefelsäure, um den Zutritt von Feuchtigkeit möglichst abzuhalten. Das anfangs schwarze Pulver färbte sich grau und sinterte dann zu einer graphitähnlichen Masse zusammen. Nachdem die ganze Masse gleichmässig verändert war, liess ich im Kohlensäurestrome erkalten. Die Röhre wurde sodann zerschlagen und ihr Inhalt möglichst schnell in den Exsiccator gebracht. Analyse:

0,4807 g Substanz gaben 0,4418 g Bi_2S_3 = 74,7 % Bi.

Der theoretische Wert für das Chlorür beträgt 74,7 % Bi.

Die Chlorbestimmungen fielen immer etwas zu hoch aus, was bei Gegenwart von Schwermetallen infolge Verunreinigung des Chlorsilbers durch basische Salze nicht selten ist (37).

Das spezifische Gewicht der im Exsiccator getrockneten Masse, das mehrfach bestimmt wurde, lag zwischen 5,1 und 5,2, war also in Übereinstimmung mit dem für ein Gemenge von $2BiCl_3 + 1Bi$ berechneten Werte. Durch Überleiten von Salzsäure über Wismutoxydul entsteht also kein Chlorür sondern ein entsprechend zusammengesetztes Gemisch (Vgl. Sulfür p. 32).

Erhitzt man dieses Gemenge unter Luftabschluss auf ca 165° und bestimmt nach dem Erkalten das spezifische Gewicht der erstarrten Schmelze, so findet man es zu 4,76, also so gut wie übereinstimmend mit den vorher angegebenen Werten für das Chlorür. Durch das Schmelzen ist natürlich auch hier die Verbindung entstanden.

Wismutchlorür ist sehr hygroskopisch und überzieht sich an der Luft mit einer weissgrauen Zersetzungsschicht. Wasser fällt Oxychlorid und metallisches Wismut. Kalilauge scheidet Wismutoxydul aus, das jedoch bald in das Oxyd übergeht.

Wismutbromür.

Nach der beim Chlorür gewonnenen Erfahrung suchte ich zunächst den Existenzbeweis durch ein Schmelzdiagramm zu liefern, wobei die erforderlichen Versuche in der beim Chlorür ausführlich geschilderten Weise angestellt wurden. Den Schmelzpunkt des Bromids fand ich bei 215°.

g Wismut	g Wismutbromid	Verhältnis $BiBr_3$: Bi	Erstarrungspunkt
3,9683	24,7507	1 : 0,34	194°
5,5654	26,4195	1 : 0,45	191°
6,1438	26,4195	1 : 0,49	198°
3,7078	15,7533	1 : 0,51	196°
5,1020	15,7533	1 : 0,70	188°

Als Kurve dargestellt ergibt sich Figur 7.

Auch hier zeigte sich bei dem Verhältnis $1\,BiBr_3 : \frac{1}{2}\,Bi$, welches dem Bromür entspricht, eine Spitze im Diagramm, was die Bildung der entsprechenden Verbindung erweist.

Das durch Zusammenschmelzen genau abgewogener Mengen dargestellte Bromür ist blättrig krystallinisch und von grauschwarzer Farbe. Sein durch Wägung unter Nitrobenzol bestimmtes spezifisches Gewicht beträgt 5,9. Der für ein äquivalentes Gemenge von Wismut und Wismutbromid (Dichte = 5,604) errechnete Wert würde 6,07 betragen.

Auch hier versuchte ich die Darstellung durch Überleiten von Bromwasserstoff über Wismutoxydul. Schon die Herstellung eines gleichmässigen Stromes von reinem Bromwasserstoff (auch Jodwasserstoff) bot Schwierigkeit. Die von Wilgerodt und Bruylants (38) beschriebenen Methoden erwiesen sich als ungeeignet. Ich gewann Bromwasserstoffgas durch Einleiten eines Kohlensäurestroms in eine hochkonzentrierte erwärmte Bromwasserstofflösung und nachherigem Trocknen mit Phosphorpentoxyd. — Bei 180° erhielt ich eine schwarze metallisch

glänzende, hygroskopische Masse, deren Analyse aber nur schlecht stimmende Zahlen lieferte. Bei höherer Temperatur schieden sich bernsteingelbe Krystalle ab, die Wismutbromid sind. Nach den beim Chlorür gemachten Erfahrungen gab ich diese Versuche bald auf.

Wismutbromür ist weniger hygroskopisch wie das Chlorür, gleicht ihm sonst aber in seinem Verhalten gegen Säuren.

Wismutjodür.

Nachdem der Nachweis erbracht war, dass durch Zusammenschmelzen von entsprechenden Mengen Wismut und Wismutchlorid resp. Bromid das Chlorür respektive Bromür entstehen, habe ich beim Jodür auf die Aufnahme des Schmelzdiagramms verzichtet und direkt den durch Zusammenschmelzen von 2 Wismutjodid auf 1 Bi (unter Luftabschluss) erhaltenen Körper untersucht. — Das Jodür ist metallglänzend und krystallinisch. Gegen Wasser und verdünnte Säuren ist es im Gegensatz zum Chlorür und Bromür ziemlich beständig. Sein spezifisches Gewicht ist 6,5. Für ein äquivalentes Gemenge von Jodid (spez. Gew. 5,65) und Metall beträgt der berechnete Wert 6,06. — Diese Differenz zwischen gefundener und berechneter Dichte ist auch ein Beweis, dass der zusammengeschmolzene Körper kein Gemenge sein kann. Der genauen Bestimmung des Schmelzpunkts stellte sich die Tatsache entgegen, dass sich das Jodür beim Erhitzen im Röhrchen unter Jodabscheidung zersetzt.

Als ich Jodwasserstoff (p. 38) über trocknes Tanatarsches Oxydul leitete, bemerkte ich erst bei 240—250° eine Veränderung. Das Pulver änderte seine Struktur und wurde körnig krystallinisch. Gleichzeitig schieden sich in den kälteren Teilen des Rohres sechsseitige Krystallplättchen (Vgl. Berthemot, p. 21) ab. Die Analyse der krystallinischen Masse zeigte jedoch einen um 2 bis 3 Prozent grösseren

Wismutgehalt, als ein Jodür erfordert, und die Untersuchung der Krystalle wies sie als Wismutjodid aus, sodass ich auch diese Versuche nicht weiter fortsetzte.

Wismutselenür.

Pélabon (p. 21) hat eine genaue Beschreibung seiner Versuchsanordnung bei der Aufstellung des Schmelzdiagramms Wismut-Selen nicht gegeben. Als ich diese Resultate nachprüfen wollte, musste ich also nach der von mir genau beim Chlorür beschriebenen Methode arbeiten — nur mit der Änderung, dass ich wegen der anzuwendenden hohen Temperaturen ein Platin-rhodium-Thermoelement einführte. Meine Glasgefässe wurden jedoch meist zertrümmert, wahrscheinlich infolge der — schon von Berzelius (2_2) beobachteten — Wärmeentwicklung, unter der sich Selen und Wismut verbinden. Diese Reaktion hat wohl stets zur stabilsten Verbindung Bi_2Se_3 geführt, eine Vermutung, zu der ich mich durch die folgende Beobachtung berechtigt glaube. So oft ich ein Schmelzen von Wismut-Selengemischen beobachten konnte, (in diesen war der Wismutgehalt stets kleiner als einer Verbindung BiSe entsprach), trat dieses erst oberhalb 625° ein, also nahe dem von Pélabon angegebenen Schmelzpunkt des Selenids (717°). Im Widerspruch damit steht die von Pélabon stammende Angabe, dass der Erstarrungspunkt des Selenürs bei 625° liegt. In Verbindung mit der früher erwähnten Kritik Atens (p. 17) sowie mit den Bedenken, die gegen die Existenz eines Sulfürs bestehen, werden diese Beobachtungen auch das Bestehen eines Selenür für fraglich erscheinen lassen.

Literaturnachweise.

1 Lötrohr, Berzelius 1828, 146.
2_1 Lehrbuch, Berzelius II, 573; 2_2 dto. II, 583. 1856.
3 Lieb. Ann. **119**, 331. 1861.
4 Kastn. Arch. **23**, 86.
5 Proc. Glasgow Phil. Soc. 1841/42. 4.
6 Pogg. Ann. **63**, 55. 1844.
7 Pogg. Ann. **64**, 237. 1845.
8 Pogg. Ann. **88**, 45 1853
9_1 J. Chem. Soc. **32**, 128, 1877, 9_2 dto. **31**, 650. 1877.
10 Ber. **31**, 1113, 2267. 1898.
11 J. prakt. Chem. [2] **60**, 524. 1899.
12 Ber. **32**, 1072—1081. 1899.
13 Lieb. Ann. **301**, 1898.
14 J. prakt. Chem. [2] **59**, 489—493.
15 J. prakt. Chem. [2] **58**, 562. 1898.
16 Z. anorg. Chem. **27**, 437. 1901.
17 J. Chem. Soc. **93**, 154. 1908.
18 J. prakt. Chem. [1] **10**, 227.
19 J. prakt. Chem. **27**, 65. 1842.
20 Schweig. J. **17**, 416. 1816 (Ann. of Phil. 1814).
21 Pogg. Ann. **60**. 1844.
22_1 Pogg. Ann. **91**, 1854; 22_2 dto. **96**, 497.
23 J. prakt. Chem. **62**. 1854.
24 Pogg. Ann. **97**, 480. 1856.
25 Compt. rend. **137**, 648, 920. 1903.
26 Compt. rend. **132**, 78. 1901.
27 Z. anorg. Chem. **47**, 386. 1905.
28 J. Chim, Phys. **2**, 321. 1904 [C. B. 1904 II 822].
29 Pogg. Ann. **96**, 130. 1855.
30 Pogg. Ann. **107**, 596. 1859.
31 Chem. N. **32**, 277. 1875, (J. Chem. Soc. **30**, 1876).
32 J. Pharm. Ch. [2] **14**, 616. 1828.
33 Ahrens, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge Bd. VI.
34 J. prakt. Chem. [2] **44**, 411. 1891.
35 Z. anorg. Chem. **50**, 171. 1906.
36 Ber. **40**, 1404. 1907.
37 Treadwell, Lehrbuch der anal. Chemie Bd. II 235. 1907.
38 Bender u. Erdmann, Chem. Präparatenkunde. 1894.

Lebenslauf.

Ich, Arthur Gustav Guttmann, wurde am 14. IV. 1881 zu Breslau als Sohn des im Jahre 1901 verstorbenen Fabrikbesitzers Louis Guttmann geboren. Meine Schulbildung erhielt ich bis Ostern 1894 in den Vorschul- und Gymnasialklassen zu St. Elisabet, dann auf der Oberrealschule, die ich Oktober 1901 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Hierauf widmete ich mich an den Universitäten Breslau und München (S.-S. 1902) dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie. Ostern 1903—05 leitete ich vertretungsweise das Fabrikgeschäft ätherischer Oele und Essenzen meines Bruders, nahm dann meine Studien wieder auf, bestand am 24. IV. 1906 das Verbandsexamen und 27. V. 1908 das Examen rigorosum. Seit dem 1. VI. 08 bin ich Assistent am agrikulturchemischen und bakteriologischen Institut hiesiger Universität.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, von Baeyer, von Brentano, Ebbinghaus, Frech, von Groth. Herz, Hintze, Kükenthal, Ladenburg, Lummer, Muther, Sachs und Semrau.

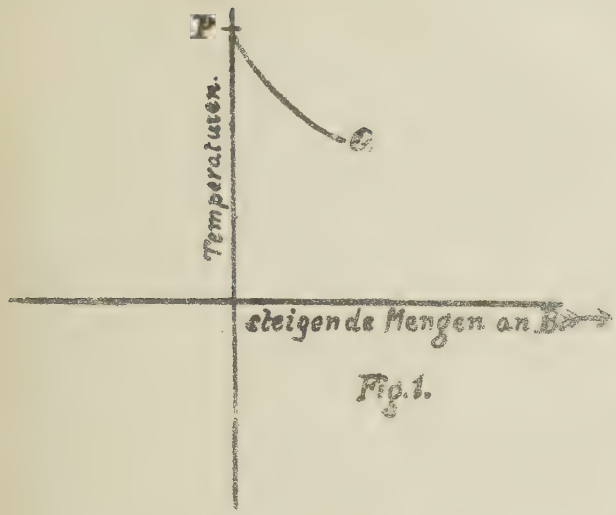


Fig. 1.

Fig 2.

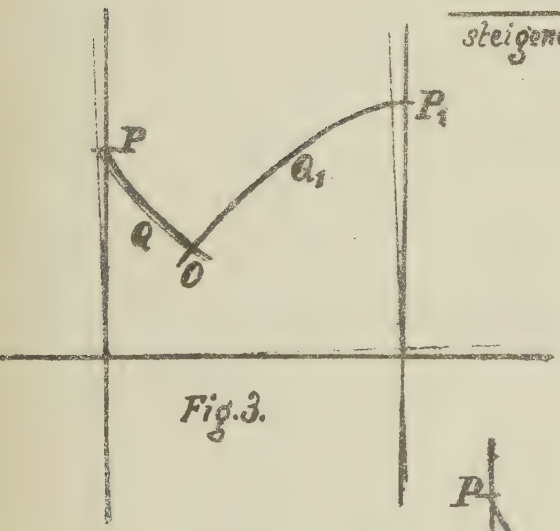


Fig. 3.

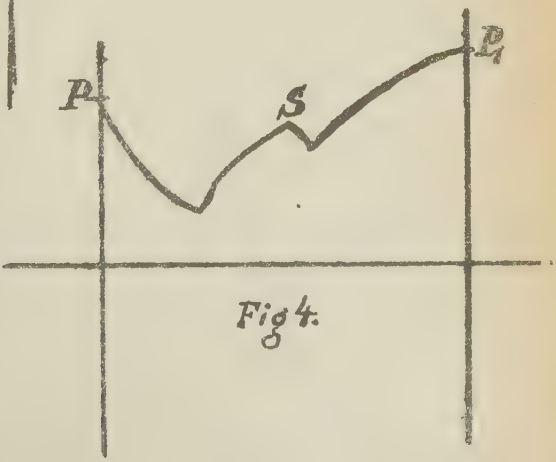


Fig 4.

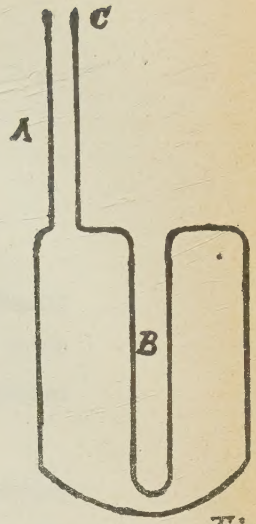


Fig 5.

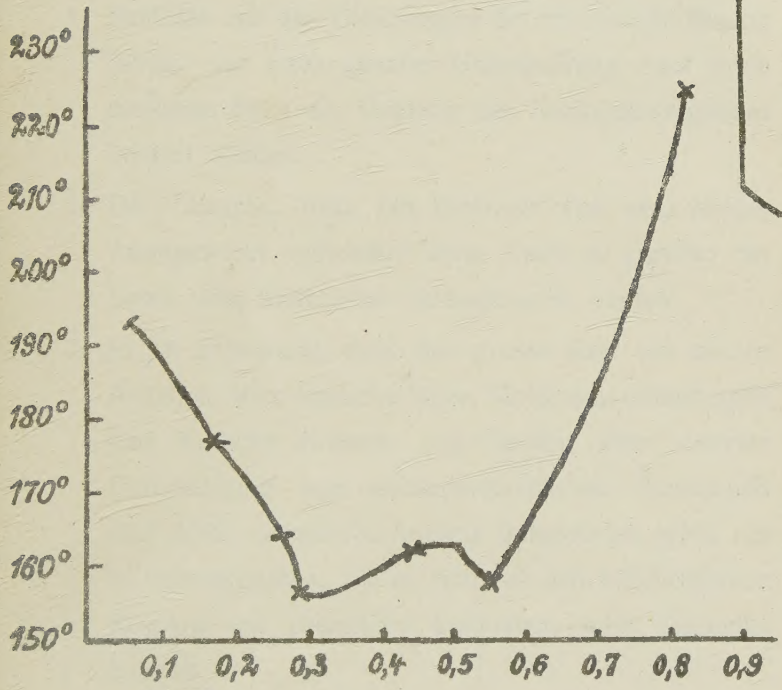


Fig 6.

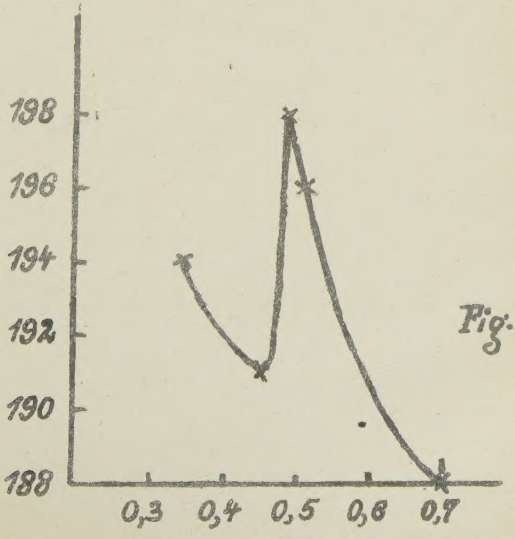
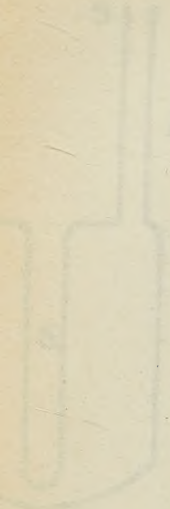
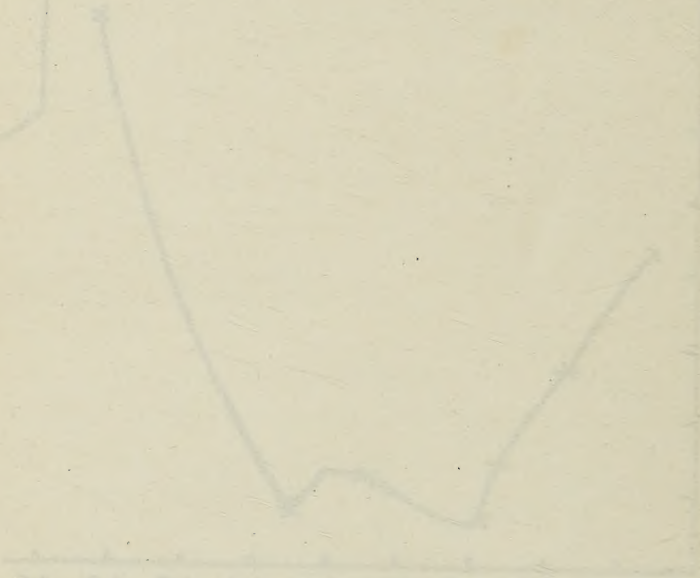
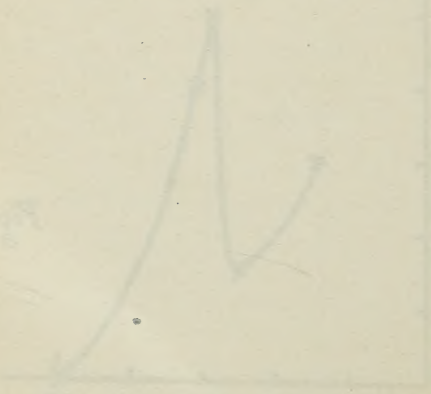


Fig. 7







Thesen.

1. Schlüsse aus den Gleichungen der chemischen Kinetik dürfen nur nach genauer Untersuchung eines jeden einzelnen Falls zur Deutung des Reaktionsvorganges benützt werden.
2. Die Tatsache, dass nur Elemente von sehr hohem Atomgewicht radioaktiv sind, kann zu gunsten der Lehre vom Atomzerfall herangezogen werden.
3. Es ist notwendig, dass eine grosse Zahl von älteren Angaben über basische Salze, Molekularverbindungen und ähnliche Klassen von Stoffen einer exakten Untersuchung vom phasentheoretischen Standpunkt und durch thermische Analyse unterworfen wird, um zu unterscheiden, ob es sich bei den beschriebenen Körpern um chemische Individuen oder Gemenge handelt.